

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公告

特許公報

昭54-6701

⑤Int.Cl.²

識別記号 ⑤日本分類

庁内整理番号 ④公告 昭和54年(1979)3月30日

H 05 K 3/00 //

59 G 41

6819-5F

H 05 K 1/02

7638-5F

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑤印刷回路板の製造方法

④特 願 昭47-28859

②出 願 昭44(1969)10月2日

⑥特 願 昭44-78209の分割

⑦発 明 者 ベテイ・マウド・ルーセ

アメリカ合衆国オハイオ州44094

ウィロウツキースト330ス

トリート393

同 ベテイ・リー・ベルダン

同所

④出 願 人 グールド・インコーポレイテッド

アメリカ合衆国イリノイ州60631

シカゴ・ウエスト・ブリン・モア

ー・アヴェニュー8550インタ

ーナショナル・タワー・ビルデ

ング1000

④代 理 人 弁理士 福光勉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は、印刷回路の導電性エレメントとして用いる改良された金属複合物を生成する銅箔の電気化学的表面処理体の製造方法に係るものである。

印刷回路は、ラジオ、テレビジョン、コンピューター等の如き種々の電気器具に巾広く用いられている。超小型の電子品の需要を満足し、高密度の相互接続体を有する印刷回路板の次第に高まった需要を満足するために開発された多層積層板は特に重要である。合成プラスチック又は樹脂と銅箔とから成るこれらの積層板は、回路をその表面のみでなく積層板の厚み方向に間隔をあけて形成することができるように作られる。一層又は多層の積層板が満足な性能を示すようにするためには、特にプラスチック層の抵抗性と銅箔のはがれ強さをできるだけ高く維持しなければならない。

そのため、厳格な生産品質管理上の測定が求められ、また銅箔及び接着剤の如き原材料の特別の

要件が課せられる。米国特許第3220897号明細書には、接着性を良くするため銅箔に「ふしこぶ」のある表面を形成するように電解的に処理した銅箔が記載されている。同様にして、米国特許第3293109号明細書によると、銅箔がその外表面に無数の微細な突出部を有すると良好な接着性を有することが判る。この突出部の内心は銅-銅酸化物粒子を含み、前記微細な突出部は銅被覆によつて包まれている。

上記2つの特許によつて示された2つの形式の銅箔は、それが接着されると一層の積層板であつてもまた多層積層板であつても良質なものとなる。しかし困難の1つの原因は、仕上りの印刷回路板の樹脂層全体にしばしばしみとか汚れが現れることである。褐色の汚れは特に厄介なものであつて、これらのしみは樹脂の誘電特性に悪影響を与え、その結果印刷回路全体の性能に悪影響を与える傾向がある。同様にして最終製品の物理的外観も望ましくないものとなる。

このしみを生ずる実素的な仕組は充分に理解されていない。しかし、その原因は銅箔と樹脂層との間の化学的又は機械的あるいはその両方の相互作用の結果であると考えられている。高圧-高温処理を含む積層工程は熱老化したときエポキシ-ガラス板のしみと共に箔の接着の減退として表わされるような相互作用を生ぜしめるように思われる。

本発明の1つの目的は、樹脂層のしみがかなり減少するようにした一層又は多層積層板に用いる被処理銅箔の製造方法を提供することである。

本発明の他の目的は、処理された銅箔が積層板の接着層の熱による品質低下を防止するようにした銅箔複合物から成る積層板の製造方法を提供することである。

更に他の目的は、印刷回路板のしみを大部分なくす方法を提供することである。

本発明の他の目的は、以下の説明から容易に明

3

らかとなることと思う。

積層板に用いる銅箔にインジウム、亜鉛、黄銅（銅—亜鉛合金）の薄い層を電着することによつてこの銅箔を処理すると、一層及び多層の積層板においてしみとか褐色の汚れがかなり減少することが判つた。この層の厚みは1インチの100万分の4程度に小さくすることができるが、この層は銅箔と樹脂基体との間の障壁として作用し、しみが拡がるのを阻止する銅箔積層板を形成する。しみをなくすということは、金属の銅と樹脂との間の化学的又は機械的あるいはその両方の相互作用をなくすことによつて行われると信じられる。

この障壁層は、特定の金属層に係る公知の標準的な電着法により銅箔に設けられる。この場合、銅箔の表面は、ローラで付着される場合でも電着による場合でも任意の形状、例えば滑らかにするかあるいはふしこぶ状にすることができる。しかし、接着性を良好にするためにふしこぶ状の表面が好ましい。

本発明に用いる障壁層であるインジウム、亜鉛及び黄銅はその余剰量を取除く場合余剰の銅と共に印刷回路技術で通常用いられる過硫酸アンモニウムによつて容易に除去することができる。障壁層としてはこの外にニッケルが掲げられるが、ニッケルは塩化鉄によつて除去することができるのみであり、塩化鉄は印刷回路に存在する所望の鉛—錫半田をも除去するのでニッケルを障壁層として用いることは好ましくない。またその他青銅も障壁層として用いることができるが、青銅は過硫酸アンモニウムで充分に腐食されないのが好ましくない。また、錫、コバルトも持続的な作業において腐食によつて効率よく除去することが困難であることが判つた。

フラデーの法則から計算された障壁層の厚みは変えることができる。約1インチの100万分の4の厚みの障壁層は酸化物又は遊離した粒子を取去つた比較的きれいな箔に堆積すると満足に作用する。しかし、接着の目的でふしこぶ状の表面即ち銅—銅酸化物の粒子が幾分変位できるように層を有する表面にできるように予め処理する場合には、積層中に樹脂にこれらの粒子が移行するのを阻止するため、粒子又は銅—銅酸化物の突起又はその両方を包むのに充分に障壁層の厚みを増大し

4

なければならない。もちろん、銅箔の純度と導電度に悪影響を与えないようにするためには障壁層の厚みはその制限を越えてはならない。本発明を応用する場合、障壁層は蒸着の如き他の手段によつて形成することができるのでこの障壁層は銅箔の表面に電着する必要がないことは理解されるべきである。

障壁層の堆積を完了した後、銅箔を洗浄し、積層の準備をする。しかし、積層前に箔を腐蝕防止剤で処理することが望ましい。

本発明により処理された銅箔は印刷回路の導電エレメント、特に多層積層板として用いた場合に優秀な結果が得られた。積層後しみは見られないし、はがれ強さは、硬化後あるいは100時間の間150℃で熱老化した後でも殆んど同じに保持されている。

以下の実施例は本発明の利点を示すものである。はがれ強さは接着結合度の有効性を示し、表面に対し90度の角度で引いたとき樹脂基体から1インチ巾のストリップの銅箔を剝すのに必要なボンドで表わした力で測定される。印刷回路の要件を満足するためには1インチ当り7ボンド以上のはがれ強さが必要である。

実施例 I

黄銅障壁層

ふしこぶ状の表面を有する1オンスの銅箔を以下の組成のメッキ溶液を通して引き出し、この場合、陽極は箔の片面に相対して配置した。

シアン化ナトリウム 110g/l

水酸化ナトリウム 60g/l

シアン化銅 90g/l

シアン化亜鉛 5.3g/l

浴の温度は約50℃に維持した。11.0~11.5のpHと500 asf (1平方フィート当りのアンペア)の電流密度を用いた。露出時間は10秒で1インチの100万分の10~12の厚さの黄銅層を形成した。この黄銅はa型、即ち、約65%のCuと35%のZnとから成っている。

この浴の効率は、重量測定と化学分析を行うためにステンレス・スチール板にメッキした試料について試験作業から計算された。50 asfで50℃で1.4のpHでの典型的な作業により次の結果を得た。

5

時間 (秒)	重量の 増 加 (g)	% Cu	厚み $\frac{1}{100万}$ インチ (計算値)
5	.0140	64.3	5.4
15	.0376	67.6	14.5
30	.0584	66.1	22.6

厚みは次式から計算した。

$$t = \frac{394 \times [\text{重量増加}]}{A \times \rho}$$

上式でAは平方センチで表わした面積、 ρ は立10方センチ当りのgで表わした合金の密度である。

次いで、この銅箔—黄銅層の複合物をゼネラル・エレクトリック社製のFR4エポキシ/ガラスと積層した。樹脂基体はきれいでしみがなかつた。150℃で72時間熱老化した後、はがれ強さは1583ポンド/インチで変化がなかつた。

実施例 II

亜鉛障壁層

次の組成のメッキ溶液を用いて実施例Iの方法に従った。

硫酸亜鉛—350g/l

かんざう(licorice)—1g/l

この方法に用いた電流密度は40 asf、pHは4.2、温度は55℃、時間は30秒であつた。

障壁層の厚みは95%の計算効率を基にして1+25

6

*インチの100万分の20~25であつた。

銅箔—亜鉛層の複合物を実施例Iで行つたと同じように積層し、その結果しみもはがれ強度の損失もみられなかつた。

5 実施例 III

インジウム障壁層

アメリカ合衆国のインジウム・コーポレーション(Indium Corporation)から得られた浴CY-AN-INと同じメッキ溶液を用いて実施例Iの方法に従った。

障壁層の厚みは各メッキ前の効率試験作業によつて測定された。この方法に用いた特定の浴は、1アンペア/分当り11.5mgのインジウムを供給することができた。インジウムの1平方インチ当り各1.21mgは1インチの100万分の10に等しい。24平方インチの試験試料を2分間で1アンペア即ち合計23mgメッキした。その結果、障壁の厚みは約1インチの100万分の8であつた。これもまた積層後にしみはみられなかつた。

本発明の障壁層の利点を示す実施例は第1表に示してあり、この表でふしこぶ状表面を有する1オンスの銅箔を用いて積層板はGE-FR4エポキシ/ガラスである。

第 1 表

障 壁 層	厚 み ($\frac{1}{100万}$ 吋)	はがれ強さ (積層した時の吋 当りのポンド)	はがれ強さ (150℃で72 時間熱老化後の吋 当りのポンド)	註
1. —	—	7.5—8	6—7	汚れとしみが観察される
2. 黄 銅	4	8.3	8.3—8.5	きれい・しみ無
3. 黄 銅	8.5	8.0	8.0	同 上
4. 亜 鉛	12	8.5—9.0	8.0—8.5	同 上
5. 黄 銅 (90% Cu +10% Sn)	10	7.0—7.4	9 *	同 上
6. インジウム	10	8.2—8.4	9.5—10 *	同 上

* 100時間の熱老化

導電性エレメントとして銅箔—金属層複合物を用いる印刷回路は、積層後に樹脂層のしみが殆んど又は全く拡がらなかつた。更にはがれ強さの損失もみられなかつた。この印刷回路板を目でみた

とき、この回路板は、障壁層を用いない銅箔を用いた回路板に比べてきれいな外観を有する。本発明を用いた積層板も電子マイクロプローブ(micsoprobe)でみると、銅イオンが樹脂層へ

7

移行するのが著しく減少したことがわかつた。

特定の幾つかの実施例を記載したが、本発明の精神から逸脱することなく、幾つかの変形例があることは当業者には明らかであろう。例えば、フェノール、エポキシ又は紙-フェノール紙-エポキシの如き銅と接触するとしみを生ずる傾向がある他の樹脂性基板に接合される銅箔層から成る印刷回路板にも本発明を適用することができることは当業者には自明のことである。

以上のように本発明によれば、銅及び銅酸化物のいずれか一方又は双方の粒子の突起のふしこぶ状表面を有する銅箔層を作る工程を有し、また亜鉛、インジウム及び黄銅から成る群から選択された薄い金属層をその厚さがふしこぶ状表面の粒子をつつむのに十分な程度となるように前記銅箔の前記表面に直接電着する工程を有することとして、樹脂基板に前記粒子が移行せず、従つ

8

て樹脂基板にしみを生じることなく、銅箔の樹脂基板に対するはがれ強さを向上させることができる。

⑦特許請求の範囲

1 樹脂性基板を作る工程と、銅及び銅酸化物のいずれか一方又は双方の粒子の突起のふしこぶ状表面を有する銅箔層を作る工程と、亜鉛、インジウム及び黄銅から成る群から選択された薄い金属層をその厚さが前記粒子をつつむのに十分な程度となるように前記銅箔の前記表面に直接電着する工程と、前記薄い金属層が前記銅箔層と前記基板との間に位置決めされて前記薄い金属層が前記銅箔層によつて前記樹脂性基板に生じるしみを実質的に減少させる障壁層として作用するように前記銅箔層を前記基板に固定する工程とを含む印刷回路板の製造方法。

昭和48年特許願第3745号(特公昭54-44100号、[JPC59G40]、昭54.12.24発行の特許公報4(2)-81〔642〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1126240号

Int. Cl.³
H 05 K 1/11
3/36

識別記号 庁内整理番号
6465-5F
6240-5F

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 プリント基板Aの端部を楕形に加工して複数の端子部を形成し、上記各端子部にはこの端子部の幅より小さな幅の導体を設け、平行な複数の導体がプリントされるとともに各導体の側部に一部かかる孔が形成された共通プリント基板Bの上記各孔に上記プリント基板Aの各端子部を挿入し半田槽にデップし、上記両プリント基板A、Bの各導体を半田により接続することを特徴とするプリント基板の結合方法。」と補正する。
- 2 第1欄25行、「共通プリント基板の」を「共通プリント基板に」と補正する。
- 3 第2欄1行~第2欄3行、「 d_1, d_2, \dots, d_n は.....孔である。」を「 d_1, d_2, \dots, d_n は上記導体 C_1, C_2, \dots, C_n の側部に一部かかるように形成された孔である。」と補正する。
- 4 第3欄1行、「必要がない。」の次に「5. 共通プリント基板の各導体の側部に、この導体に一部かかる孔を形成するため、この導体が孔により切断されることがなく、この共通プリント基板に複数の他のプリント基板を結合できる。」を加入する。

昭和47年特許願第28859号(特公昭54-6701号、[JPC59G41]、昭54.3.30発行の特許公報4(2)-11〔572〕号掲載)については特許法第64条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第1126932号

Int. Cl.³
H 05 K 3/00
/H 05 K 1/02

識別記号 庁内整理番号
6240-5F
6465-5F

記

- 1 第4欄3行~第4欄7行、「本発明を.....されるべきである。」を削除する。
- 2 「特許請求の範囲」の項を「1 銅と接触するとしみを生ずる樹脂からなる基板を作る工程と、銅及び銅酸化物のいずれか一方又は双方の粒子の突起のふしこぶ状表面を有する銅箔層を作る工程と、亜鉛、インジウム及び黄銅から成る群から選択された薄い金属層をその厚さが前記粒子をつつむのに十分な程度となるように前記銅箔の前記表面に直接電着する工程と、前記薄い金属層が前記銅箔層と前記基板との間に位置決めされて前記薄い金属層が前記銅箔層によつて前記樹脂性基板に生じるしみを実質的に減少させる障壁層として作用するように前記銅箔層を前記基板に固定する工程とを含む印刷回路板の製造方法。」と補正する。

